

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08059948  
PUBLICATION DATE : 05-03-96

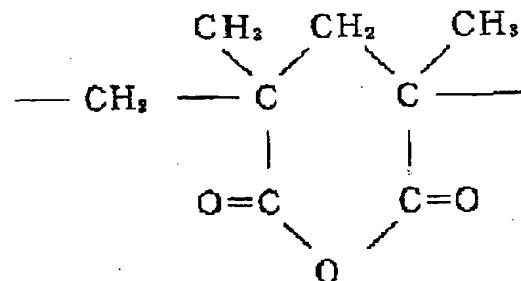
APPLICATION DATE : 17-08-94  
APPLICATION NUMBER : 06193238

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : HOSHINA TOSHIKAZU;

INT.CL. : C08L 33/06 C08K 5/09 C08K 5/42  
C08L 25/12 C08L 33/18 C08L 77/12  
C08L101/06

TITLE : TRANSPARENT ANTISTATIC RESIN  
COMPOSITION



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject composition not causing lowering in strength stiffness and useful for illuminators, etc., by blending a specific amount of a copolymer containing a 6-membered ring acid anhydride unit into a composition composed of an acrylic resin, an AS resin and a polyetheresteramide.

CONSTITUTION: This resin composition is obtained by blending 100 pts.wt. of a resin composition composed of (A) 2-90wt.% of an acrylic resin, (B) 2-90wt.% of a copolymer of a vinyl cyanide and an aromatic vinyl, (C) 5-50wt.% of a copolymer containing at least  $\geq 3$ wt.% of a 6 membered ring acid anhydride unit and having 0.01-1dl/g reduced viscosity at 25°C in acetone and (D) 3-30wt.% of polyetheresteramide with (E) 0.01-5 pts.wt. of at least one of an organic electrolyte and an inorganic electrolyte, and has  $\leq 0.02$  refractive index difference between the mixture of these components A to C and the component D.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59948

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/06	L J A			
C 0 8 K 5/09	K A R			
5/42	K B U			
C 0 8 L 25/12	L D V			
33/18	L J M			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-193238

(22)出願日 平成6年(1994)8月17日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 末澤 寛典

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 保科 敏和

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

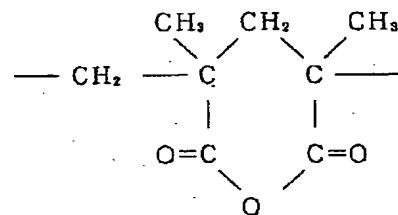
(54)【発明の名称】 透明帶電防止性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) アクリル系樹脂、(B) シアン化ビニルと芳香族ビニルとの共重合体、(C) 下記化1に示される6員環酸無水物単位を少なくとも3重量%以上含有する共重合体であり、かつ、アセトン中25℃での還元粘度が0.01~1d1/gである共重合体、(D) ポリエーテルエステルアミド、からなる樹脂組成物100重量部に対して、(E) 有機電解質及び無機電解質の中から選ばれた少なくとも1種0.01~5重量部を配合させてなる帶電防止性樹脂組成物であって、しかも、(A)+(B)+(C)の混合物の屈折率と成分(D)の屈折率の差が0.02以下である樹脂組成物。

【効果】 強度、剛性の低下がなく、かつ、吸水による透明性の低下の少ない透明な帶電防止性樹脂組成物であって、各種部品の成形材料として有用である。

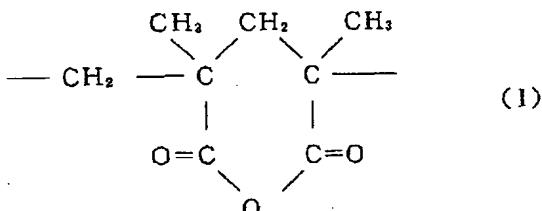
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アクリル系樹脂2~90重量%、(B) シアン化ビニルと芳香族ビニルとの共重合体2~90重量%、(C) 下式(I)で示される6員環酸無水物単位を少なくとも3重量%以上含有する共重合体であり、かつ、アセトン中25℃での還元粘度が0.01~1デシリットル/gである共重合体5~50重量%。

## 【化1】



(D) ポリエーテルエステルアミド3~30重量%、からなる樹脂組成物100重量部に対して、(E) 有機電解質及び無機電解質の中から選ばれた少なくとも1種を0.01~5重量部配合させてなる帯電防止性樹脂組成物であつて、しかも、(A)+(B)+(C)の混合物の屈折率と成分(D)の屈折率の差が0.02以下であることを特徴とする透明帯電防止性樹脂組成物。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた永久帯電防止性能を有し、かつ透明性に優れる樹脂組成物であつて、例えば照明器具、機器銘板などを始めとして、エレクトロニクス製品、家電製品、OA機器等の各種部品における静電気の帯電を防止できる材料として好適な樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、代表的な透明樹脂であるアクリル樹脂、AS樹脂、PS樹脂は、優れた透明性と剛性を有することから、例えばエレクトロニクス製品、家電製品、OA機器等の各種部品の材料として幅広く使用されている。しかしながら、これらの樹脂は表面抵抗率が大きく、摩擦などにより容易に帯電するため、ゴミ、ほこりが付着して外観を損ねたり、或いは電子部品などでは静電気による障害を引き起こすなどの欠点を有している。このような現状から、優れた透明性を有し、かつ帯電防止性能を付与された材料の開発が望まれている。

【0003】アクリル系樹脂に帯電防止性能を付与する方法としては、例えば界面活性剤を練り込んだり、表面に塗布する方法などが知られているが、このような方法では、表面に存在する帯電防止剤が水洗や布拭きによって除去され易く、永久的な帯電防止性能を付与することはできない。永久的な帯電防止性能を付与する方法としては、特開昭55-36237号公報、特開昭62-119256号公報、特開昭63-63739号公報などが提案されている。

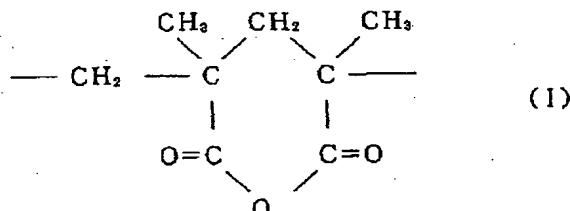
【0004】また、ポリアミドイミドエラストマーとア

20

30

## 【0008】

## 【化2】



40

【0009】(D) ポリエーテルエステルアミド3~30重量%、からなる樹脂組成物100重量部に対して、(E) 有機電解質及び無機電解質の中から選ばれた少なくとも1種を0.01~5重量部配合させてなる帯電防止性樹脂組成物であつて、しかも(A)+(B)+(C)の混合物の屈折率と成分(D)の屈折率の差が0.02以下であることを特徴とする透明帯電防止性樹脂組成物である。

【0010】本発明の組成物において、(A)成分として使用されるアクリル系樹脂としては、例えばポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル単位60重量%以上と共重合可能なビニル単量体単位40重量%以下から

50

なる共重合体が挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。共重合可能なビニル単量体単位としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシリ、メタクリル酸t-ブチルシクロヘキシリ等のアクリル酸及びメタクリル酸のエステル類、芳香族ビニル化合物、シアノ化ビニル化合物等が挙げられる。

【0011】本発明の組成物において、(B)成分として使用されるシアノ化ビニルと芳香族ビニルとの共重合体は、シアノ化ビニル単位15~40重量%と芳香族ビニル単位85~60重量%からなる共重合体である。特に、シアノ化ビニルと芳香族ビニルの割合は、シアノ化ビニル単位が18~25重量%であることが好ましい。シアノ化ビニル単位が15重量%未満又は40重量%を超える場合には、(A)成分との混合時に均質な透明感が得られ難くなる。共重合体を構成するシアノ化ビニルとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。

【0012】本発明の組成物において、(C)成分として使用される6員環酸無水物単位を含有する共重合体は、少なくとも1種以上のエチレン性不飽和单量体単位を含む共重合体である。エチレン性不飽和单量体単位としては、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシリ、メタクリル酸t-ブチルシクロヘキシリ等のアクリル酸及びメタクリル酸のエステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類のほか、メタクリル酸、アクリル酸、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等の通常のラジカル重合可能な单量体を使用することができる。これらエチレン性不飽和单量体単位の中でも、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、スチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンは特に好ましい。メタクリル酸メチル単位は6員環酸無水物単位を含有する共重合体の機械強度、耐油性等の特性を向上させる。メタクリル酸単位は共重合体の耐熱性を向上させる。スチレン単位はその機械的強度、耐水性等を向上させる。さらに、 $\alpha$ -メチルスチレン単位はその耐水性を向上させると同時に耐熱性も向上させる。

【0013】この共重合体の組成は、6員環酸無水物単位3~85重量%、メタクリル酸メチル単位13~95重量%、芳香族ビニル単位1~70重量%及びメタクリル酸単位1~20重量%であることが好ましい。更に好ましくは、6員環酸無水物単位5~50重量%、メタクリル酸メチル単位15~88重量%、芳香族ビニル単位5~50重量%及びメタクリル酸単位2~10重量%である。

【0014】さらに、この共重合体は、アセトン中、25℃での還元粘度が0.01~1デシリットル/g、好ましくは0.05~0.5デシリットル/gである。還

元粘度が0.01デシリットル/g未満の場合には、組成物の機械的強度が不十分となり、1デシリットル/gを超える場合には成形加工性が低下する。また、この共重合体の含有量は5~50重量%であることが必要である。含有量が5重量%未満の場合には吸水時の透明性的低下が大きく、50重量%を超える場合には、帯電防止性能に劣る。好ましい含有量は、10~40重量%である。

【0015】本発明の組成物において、(D)成分として使用されるポリエーテルエステルアミドは、下記に説明する(I)、(II)及び(H)の3成分からなる。まず、(I)成分は炭素原子数6以上のアミノカルボン酸、ラクタム又は炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸との塩である。この具体例としては、 $\omega$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノエナント酸、 $\omega$ -アミノカブリル酸、 $\omega$ -アミノベルゴン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸、カブロラクタム及びエナントラクタムなどのラクタム並びにヘキサメチレンジアミノアジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミノセバシン酸塩及びヘキサメチレンジアミノイソフタル酸塩等のジアミン-ジカルボン酸の塩が挙げられ、特にカブロラクタム、12-アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミノアジピン酸塩が好ましく用いられる。

【0016】炭素原子数6以上のアミノカルボン酸、ラクタム又は炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸との塩は、ポリエーテルエステルアミドの構成単位で36~60重量%の範囲で用いられる。この量が36重量%未満の場合には、ポリエーテルエステルアミドの強度が低くなり、アクリル系樹脂等と混練したときに、機械的物性が低くなる。一方、60重量%を超える場合には、樹脂との親和性が悪化したり、帯電防止効果が不足する。

【0017】次に、(II)成分はポリ(アルキレンオキシド)グリコールであり、ポリエチレングリコール、ポリ(1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックまたはランダム共重合体等が用いられる。この中でも、特にポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量が200~6000が好ましく、更に好ましくは250~4000である。数平均分子量が200未満の場合には、得られるポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、数平均分子量が6000を超える場合には、帯電防止効果が不足する。

【0018】さらに、(H)成分は炭素原子数4~20のジカルボン酸であり、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン

酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸及びジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸並びにコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸及びドデカンジ酸のごとき脂肪族ジカルボン酸等が挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸及びドデカンジ酸が重合性、色調及び物性の点から好ましく用いられる。

【0019】ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとジカルボン酸は反応上は1:1モル比で反応するが、使用するジカルボン酸の種類に応じて通常仕込比を変えて供給される。ポリエーテルエステルアミドの重合方法に関する特許は、特に制限されず、例えばアミノカルボン酸またはラクタムとジカルボン酸を反応させて両末端がジカルボン酸基のポリアミドプレポリマーを合成し、これに\*

成分(A)の屈折率(20°C) : NA  
 成分(A)の配合量(重量%) : A  
 成分(B)の屈折率(20°C) : NB  
 成分(B)の配合量(重量%) : B  
 成分(C)の屈折率(20°C) : NC  
 成分(C)の配合量(重量%) : C  
 成分(D)の屈折率(20°C) : ND  
 成分(D)の配合量(重量%) : D  
 としたとき、

$$A+B+C+D=100 \quad \dots \dots \quad (1)$$

$$\frac{NA \times A + NB \times B + NC \times C}{A+B+C}$$

$$- ND \leq 0.02 \quad \dots \dots \quad (2)$$

【0022】本発明の組成物において、その帯電防止性能をさらに向上させるために(E)成分として、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸とホルマリンの縮合物等の芳香族スルホン酸、ラウリルスルホン酸等のアルキルスルホン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ポリアクリル酸等の有機カルボン酸、亜リン酸ジフェニル、リン酸ジフェニル等の有機リン酸及びこれらのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を使用することができる。これらの中でリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好適である。この量は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分からなる樹脂組成物100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部である。0.01重量部未満の場合には帯電防止性能が低く、5重量部を超える場合には耐熱性が低下したり、成形時に外観不良が起こり好ましくない。

【0023】本発明の組成物には透明性を損なわない範囲で、必要に応じて、アクリル系多層構造ゴム、MB-S、等の耐衝撃性付与剤を添加することができる。ま

\*ポリ(アルキレンオキシド)グリコールを真空中に反応させる方法、前記した原料の各化合物を反応槽に仕込み、水の存在下で重合を進める方法、および前記した原料の化合物を同時に反応槽に仕込み、溶融混合した後に高真空中で一挙に重合を進める方法などの公知の方法を利用することができる。

【0020】このポリエーテルエステルアミドの含有量は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計重量に基づき3~30重量%の範囲にあることが必要である。この量が3重量%未満の場合には十分な帯電防止効果が得られない。また、30重量%を超える場合には剛性が低下する。さらに、この(A)、(B)、(C)及び(D)成分は、組成物が透明性を示すために下式(1)、(2)を満足する必要がある。

【0021】

【数1】

30 た、同様に、透明性を損なわない範囲で、顔料、染料、補強剤、充填剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤等を添加することができる。本発明の組成物は、一般に熱可塑性樹脂の成形に用いられる公知の方法、たとえば、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、インフレーション成形、フィルム成形、シート成形等の方法によって成形することができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、組成物及びエラストマーの各物性は次に示す方法に従って求めた。

(1) 表面抵抗率

5 cm × 9 cm、厚み2.5 mmの平板を用い、東亜電波工業(株)製、極超絶縁計SM-10E型により、成形後、23°C、50%RHの条件で24時間状態調節した後に測定した。

(2) Haze

5 cm × 9 cm、厚み2.5 mmの平板を用い、スガ試験機(株)製、ヘイズメーターSM-3型により、下記の条件で測定した。

(a) 初期値……成形後、23℃、50%RHの条件で24時間状態調節した後に測定した。

(b) 3%吸水時……成形後、23℃のイオン交換水中に浸漬し、24時間毎に吸水率とHazeを測定し、吸水率とHazeのグラフを作成する。このグラフから、3%吸水時のHazeを読みとる。

【0025】(3) ポリエーテルエステルアミドの相対粘度

メタクレゾール中で30℃、0.5重量/容量%の条件下測定した。

[ポリエーテルエステルアミド(D-1~3)の製造例]

(D-1) の製造

カプロラクタム50重量部、数平均分子量1000のポリオキシエチレングリコール45重量部及びアジピン酸7重量部をイルガノックス1076(酸化防止剤)0.2重量部及び三酸化アンチモン触媒0.1重量部と共にヘリカルリボン搅はん翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して240℃で60分間加熱搅はんして透明な均質溶液とした後、260℃で0.5mmHg以下の条件下4時間重合し、粘ちようで透明なポリマーを得た。ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによってペレット状のポリエーテルエステルアミド(D-1)を得た。このエラストマーの相対粘度は、2.04であった。

(D-2) の製造

ナイロン6、6塩(AH塩)60重量部、数平均分子量600のポリオキシエチレングリコール33重量部及びアジピン酸8.7重量部を用いた以外は(D-1)と同じ方法でポリエーテルエステルアミド(D-2)を製造した。得られたエラストマーの相対粘度は、1.96であった。

【0026】(D-3) の製造

カプロラクタム45重量部、数平均分子量600のポリオキシエチレングリコール45.2重量部及びテレフタル酸13.0重量部をイルガノックス1076(酸化防止剤)0.2重量部及び三酸化アンチモン触媒0.1重量部と共にヘリカルリボン搅はん翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して260℃で60分間加熱搅はんして透明な均質溶液とした。次いで、テトラ-n-ブチルジルコネート0.09部を加えた後、260℃で0.5mmHg以下の条件下5時間重合し、粘ちようで透明なポリマーを得た。ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによってペレット状のポリエーテルエステルアミド(D-3)を得た。このエラストマーの相対粘度は、2.09であった。また、このエ

ラストマーは200日間放置後も透明な状態を保持していた。

【0027】[6員環酸無水物単位含有共重合体(C)の製造] メタクリル酸メチル72.9重量%、α-メチルスチレン13.5重量%、メタクリル酸3.6重量%、エチルベンゼン10.0重量%、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン300ppm、及び、n-オクチルメルカプタン1000ppmからなる混合溶液を調製し、

10 この混合溶液を0.5リットル/hrの速度で連続して内容量2リットルのジャケット付き完全混合反応機に供給して125℃で重合を行った。さらに、重合液を260℃に設定した高温脱揮装置に連続供給し、未反応物の除去及び6員環酸無水物単位の形成を行った。この共重合体を中和滴定、赤外分光光度計及び核磁気共鳴測定装置によって組成分析を行った結果、メタクリル酸メチル単位85重量%、α-メチルスチレン単位8重量%、6員環酸無水物単位4重量%、メタクリル酸単位3重量%であった。また、この共重合体0.150gをアセトンに溶解し50ミリリットル溶液とし、25℃で還元粘度を測定したところ、0.15デシリットル/gであった。

【0028】

【実施例1~4及び比較例1~4】アクリル樹脂(メタクリル酸メチルとアクリル酸メチルの共重合体)(A)(旭化成工業(株)製 デルペット(商標名)80N)、AS樹脂(B)(アクリルニトリル20重量%含有、旭化成工業(株)製 スタイラック(商標名)T8707)、6員環酸無水物単位含有共重合体(C)、ポリエーテルエステルアミド(D-1~3)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(E)、酸変性樹脂(F)(旭化成工業(株)製 デルペット(商標名)980N)を表1に示す割合で混合し、同方向二軸押出し機(東芝機械(株)製 TEM-35B)を用い、シリンダー温度250℃、スクリュー回転数150rpmでペレタイズした。このペレットを90℃、3時間乾燥した後、射出成形機(東芝機械(株)製 EPN-55)を用い、シリンダー温度250℃、金型温度60℃で試験片を作成した。得られた試験片の諸性質を先に述べた方法に従って測定評価した。結果を表1に示す。表1から明らかなように、6員環酸無水物単位含有共重合体(C)を特定量配合することにより、吸水時の透明性の低下の少ない透明な帶電防止性樹脂組成物を得ることができる。

【0029】

【表1】

No	樹脂組成物						物性				
	A (v%)	B (v%)	C (v%)	D (v%)	E (v%)	F (v%)	表面抵抗率 (Ω/□)	Haze (%)	初期値	1%吸水時	3%吸水時
実施例	1	61	19	10	D-1:10	-	0.5	4×10 <sup>12</sup>	9	12	17
	2	54	16	20	D-2:10	-	0.5	5×10 <sup>12</sup>	9	12	15
	3	46	14	30	D-1:10	-	0.5	6×10 <sup>12</sup>	8	11	13
	4	38	12	40	D-1:10	-	0.5	9×10 <sup>12</sup>	8	9	9
	5	38	12	30	D-3:20	-	0.5	8×10 <sup>12</sup>	12	15	18
比較例	1	69	21	-	D-1:10	-	0.5	5×10 <sup>12</sup>	15	19	61
	2	67	20	3	D-1:10	-	0.5	3×10 <sup>12</sup>	12	15	36
	3	23	7	60	D-1:10	-	0.5	5×10 <sup>12</sup>	6	7	7
	4	61	19	-	D-1:10	10	0.5	5×10 <sup>12</sup>	8	16	49
	5	46	14	-	D-1:10	30	0.5	3×10 <sup>12</sup>	8	17	47

\*屈折率 [n<sub>D</sub>] : A: 1.49, B: 1.575, C: 1.51, D: 1.51, F: 1.51

### 【0030】

【発明の効果】本発明の組成物は、アクリル系樹脂、A-S樹脂、ポリエーテルエステルアミドからなる組成物に、6員環酸無水物単位を含有する共重合体を特定量配合してなる組成物であって、強度、剛性の低下がなく、かつ、吸水時の透明性の低下の少ない、透明な帯電防止性樹脂組成物であって、医療用カセッター、書類ボック

ス、I Cトレー、等の各種トレー、照明カバー、ショーケース、テープルウェア、文字盤カバー、車の内外装品、テレビ台扉、鳥かご、虫かご、冷蔵庫内野菜収納箱等の部品、メーターの銘板、VTRカセットの窓、コンピューター磁気テープの容器、VTRカセットケース、CDケース、MFDケース、MDケース、おきもの、お盆等のような用途に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 77/12

LQS

101/06

LSY